

Wie beschreibt man Aromatizität bei Porphyrinoiden?

Martin Bröring*

Annulene · Aromatizität · Hückel · Konjugation · Porphyrinoide

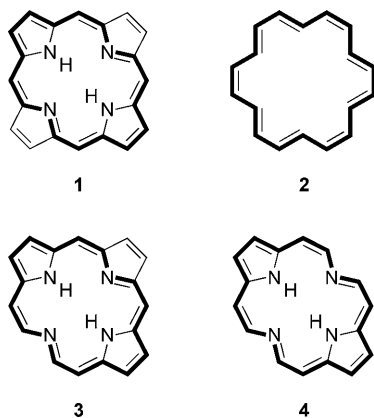
Die moderne Porphyrinoid-Chemie hat besonders stark vom einfachen Hückelschen Konzept profitiert, nach dem die Gegenwart von $4n+2$ cyclisch konjugierten π -Elektronen zur Bildung stabiler, aromatischer Systeme führt.^[1] Anfang der 1930er Jahre kam die Vermutung auf, dass Porphyrin **1** ein aromatisches System mit ausgeglichenen C-C-Bindungen sei.^[2] Da die Hückel-Theorie auf polycyclische Systeme jedoch nicht anwendbar war, bedurfte es neuer analytischer Verfahren, insbesondere der Einkristalldiffraktometrie und der NMR-Spektroskopie, um diese Auffassung allgemein durchzusetzen. Besonders die Ähnlichkeit der mithilfe dieser Methoden erhaltenen physikalischen Daten von **1** mit dem 1962 von Sondheimer et al. vorgestellten [18]Annulen **2**^[3] verhalf der Interpretation von Porphyrin als mehrfach überbrücktem und aromatischem Diaza[18]annulen-System zum Durchbruch.^[4] Noch heute ist strittig, welchen elektronischen Einfluss die Imino- und Ethylenbrücken auf das aromatische 18π -System des Hauptkonjugationswegs (in Schema 1 mit Fettdruck dargestellt) ausüben. Die porphyrinartigen spektroskopischen Eigenschaften von Chlorinen und Bakteriochlorinen,^[5] bei denen eine bzw. beide Ethylenbrücken

gesättigt vorliegen, wurden in diesem Zusammenhang häufig als Beleg für die Tragfähigkeit dieses Aromatizitätskonzepts von Porphyrinoiden herangezogen. Auch die Herstellung eines Mitglieds der Norporphyrinfamilie – des Bakteriophins **4**, eines Derivats des zweifach hydrierten, Ethylenbrückenfreien natürlichen Vorbilds – gelang, während Chlorophin **3** noch seiner Herstellung harrt.^[6]

Über den physikalischen Sinn von Hauptkonjugationswegen und deren Nachprüfbarkeit mag man streiten. Unbestreitbar ist allerdings die Tatsache, dass aus dieser Betrachtungsweise heraus, die schon vor einiger Zeit sehr treffend als „The porphyrins from the ‘annulene chemist’s’ perspective“ betitelt wurde,^[7] eine Revolution in der Porphyrinchemie eingeläutet wurde. Die heute in vielen Bereichen verwendeten kontrahierten, isomeren, Heteroatom-ausgetauschten, invertierten und expandierten Porphyrinoide lassen sich häufig auf Versuche zurückführen, das $(4n+2)$ - π -Konzept der Annulene auf diese Naturstoffklasse zu übertragen. Gute Beispiele hierfür sind das aromatische Subporphyrin **5**^[8] und Pentaphyrin **6**^[9] mit drei bzw. fünf C_4N -Baueinheiten und 14 bzw. 22 π -Elektronen im Hauptkonjugationsweg sowie die aktuell viel beachteten Möbius-Arene **7** und **8** aus der Klasse der expandierten Porphyrinoide (Schema 2).^[10–12]

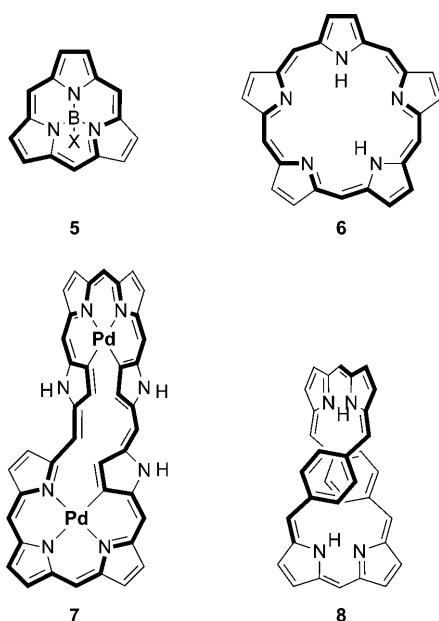
Aber auch Ausnahmen sind bekannt: Insbesondere bei den expandierten Porphyrinoiden gibt es mittlerweile eine Reihe von überaus stabilen Makrocyclen, die nach dem oben skizzierten Modell als antiaromatisch einzuordnen wären. Auch offensichtlich polyenische Verbindungen sind mitunter stabiler als Porphyrin-Arene wie Pentaphyrin **6** oder das sechs C_4N -Baugruppen enthaltende Hexaphyrin.^[13] Neuere theoretische Ansätze zur Beschreibung der Aromatizität in Porphyrinoiden beziehen sich konsequenterweise auch vornehmlich auf magnetische, durch NMR-Spektroskopie nachweisbare Eigenschaften der Makrocyclen.^[14–17] Ein Ansatz hierbei untersucht lokale und globale Aromatizität in Porphyrin und kommt zu dem Schluss, das im nichtmetallierten Molekül die 22 π -Elektronen aller 11 Doppelbindungen für eine korrekte Beschreibung der magnetischen Eigenschaften benötigt werden, und nicht ein einsträngiger Hauptkonjugationsweg. Für Metallkomplexe ändert sich das Ergebnis: Hier ist das 18π -System des inneren, als [16]Annulendianion anzusehenden Konjugationswegs primär für die beobachteten Werte verantwortlich (Schema 3).^[17] Für das einfache Porphyrin widerspricht diese Analyse somit dem erfolgreichen und gängigen $(4n+2)$ - π -Konzept.

Hier hakt nun eine neue Arbeit zu dieser Thematik ein. Der Arbeitsgruppe um Lash gelang es, durch McMurry-

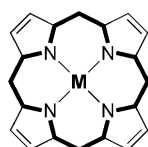


Schema 1. Porphyrin **1** mit 18π -Hauptkonjugationsweg, Sondheimers [18]Annulen **2** sowie die biomimetischen Norporphyrine **3** und **4**.

[*] Prof. Dr. M. Bröring
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
TU Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5387
E-Mail: m.broering@tu-bs.de
Homepage: <http://www.tu-braunschweig.de/iaac/personal/broering>

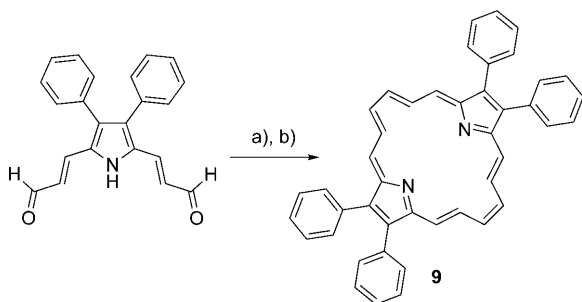


Schema 2. Dem Annulen-Konzept folgend synthetisierte Hückel- und Möbius-aromatische Porphyrinoide **5–8**.



Schema 3. 16-gliedriger, innerer Konjugationsweg bei Metalloporphyrinen.

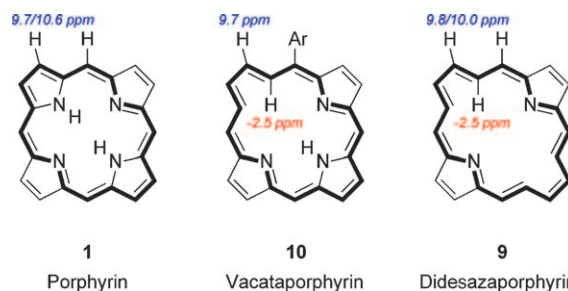
Kupplung eines vinylogenen Pyrroldialdehyds und nachfolgende Oxidation zum Annulen **9** zu gelangen (Schema 4).^[18] **9** lässt sich sowohl als Diaza-[18]annulen wie auch als Didesazaporphyrin beschreiben. Die spektroskopischen Eigenschaften des neuen Annulens erweisen sich klar als porphyrinoid (Soret- und Q-Banden im UV/Vis-Spektrum; deutlicher diatropher Shift im ¹H-NMR-Spektrum; vgl. Schema 5), und auch die Einkristallstrukturanalyse deutet mit angeglichenen C–C-Bindungen und nahezu vollständiger Planarität des 18-gliedrigen Rings eine starke



Schema 4. Herstellung des Didesazaporphyrins **9** durch McMurry-Kupplung eines geeigneten Dialdehyds; a) TiCl₄, Zn(Cu), THF, b) O₂.

Verwandtschaft mit den „pigments of life“ an.^[19]

9 kann als fehlendes Glied in der Reihe überbrückter Annulene vom Porphyrin-Typ angesehen werden, von der bereits die biologischen Vertreter Chlorin und Bakteriochlorin sowie Vacataporphyrin **10**^[20] (Schema 5) bekannt waren. Der Wegfall der inneren Azabrücken führt bei **9** und



Schema 5. Vergleich der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der inneren und äußeren C-gebundenen Protonen bei Porphyrin (**1**),^[21] Vacataporphyrin (**10**) und Didesazaporphyrin (**9**).

10 zu einem dynamischen Verhalten (Rotation der Ethylenbrücken in Lösung) und damit zu Linienverbreiterungen in den Spektren, wie dies auch vom [18]Annulen bekannt ist. Das oben erwähnte Modell lokaler und globaler Aromatizität lässt sich bei keiner dieser Verbindungen überzeugend verwenden. Die Autoren ziehen hieraus den Schluss, dass die „Essenz aromatischer Eigenschaften der Porphyrine in der [18]Annulen-Substruktur eingeschlossen“ ist.

Unter dem Strich findet hier eine Auseinandersetzung zwischen unterschiedlichen Philosophien statt: Auf der einen Seite steht die Fraktion der organisch-präparativ arbeitenden Chemiker mit ihrem Bedürfnis nach schlagkräftigen, einfachen und intuitiv erfassbaren Konzepten wie Aromatizität oder Elektronegativität. Auf der anderen Seite finden sich die Verfechter der Chemie als exakter physikalischer Wissenschaft, denen auch wenig intuitive Erklärungsansätze, die im Lichte von Valenztheorie und Lewis-Formelschreibweise eher abstrakt erscheinen, nicht fremd sind. Der Wettstreit zwischen beiden Lagern kann durchaus als gegenseitig befruchtend und inspirierend angesehen werden. Die präparative Fraktion hat nun wieder nachgelegt – man darf gespannt sein, wie die Theoretiker antworten werden.

Eingegangen am 26. November 2010

Online veröffentlicht am 17. Februar 2011

- [1] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204–286; b) E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, 76, 628–648; c) E. Hückel, *Z. Elektrochem.* **1937**, 43, 752–788.
- [2] a) E. Clar, F. Haurowitz, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 331–334; b) F. Haurowitz, *Chem. Ber.* **1935**, 68, 1795–1806.
- [3] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 274–284.
- [4] a) E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 105–112; b) E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461–1487.
- [5] F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 327–347.
- [6] W. Flitsch, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, 43, 73–126.
- [7] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143–152.
- [8] Y. Inokuma, J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 975–978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 961–964.
- [9] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [10] N. Jux, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2577–2581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2543–2546.

- [11] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684.
- [12] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869–7873.
- [13] Übersichten: a) T. K. Chandrashekar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676–691; b) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175.
- [14] E. Steiner, A. Soncini, P. W. Fowler, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4053–4059.
- [15] J. Jusélius, D. Sundholm, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5233–5237.
- [16] a) J.-i. Aihara, E. Kimura, T. M. Krygowski, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 826–835; b) J.-i. Aihara, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5305–5311.
- [17] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 177–180.
- [18] T. D. Lash, S. A. Jones, G. M. Ferrence, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12786–12787.
- [19] A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J. Matcham, E. McDonald, *Nature* **1980**, *285*, 17–21.
- [20] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5403–5406.
- [21] C. J. Medforth in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 5 (Hrsg: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–80.